
Einleitung.

Allgemeine Eigenschaften der Alkalien, Erden und Metalle.

Es giebt eine zahlreiche Klasse von Naturkörpern, die man mit dem Namen der salzfähigen Grundlagen belegt hat. Ihre Haupteigenschaft ist die, daß sie mit den Säuren Salze darstellen. Andere wesentliche Merkmale derselben sind, daß sie in einem hohen Grade positiv elektrisch sind, mithin bei der zersetzenden Einwirkung der galvanischen Säule am negativen Pole abgetrieben werden. Die meisten derselben sind aus einer metallischen Grundlage und Sauerstoff gebildet oder sind Oxide, und lassen sich wirklich im metallischen Zustande darstellen; hat dieses bei einigen noch nicht gelingen wollen, so spricht doch eine starke Analogie für eine ähnliche Zusammensetzung.

Seit längerer Zeit stellt man diese Grundlagen oder Basen in drei Familien zusammen, die man Alkalien, Erden und Metalle genannt hat. Die meisten Glieder der beiden ersten Familien gehören den Metallen an,

und man würde, die neueren in den Pflanzenkörpern entdeckten alkalischen Stoffe ausgenommen, sie sämmtlich unter diese Abtheilung bringen können. Befolgte man ferner genau die ältere Eintheilung, so müßte man nach den für jede dieser Familien angegebenen allgemeinen Kennzeichen mehrere Stoffe, die jetzt den Metallen beigezählt werden, wie das Tantalum, Cererium u. s. w. in die Familien der Erden versetzen. Man bedenke jedoch, daß alle Klassifikationen und Zusammenstellungen nach Uehnlichkeiten allein Geschäft unseres Verstandes sind. Die Natur hat diese Klassen, Ordnungen und Gattungen, die unsere Systeme scharf abschneiden, keinesweges; letztere sind lediglich Mittel, uns die Uebersicht der großen Mannigfaltigkeit zu erleichtern. Daher werden wir nie die größte systematische Schärfe in irgend einer Erfahrungswissenschaft erreichen können. Wir werden nur zu oft auf Gegenstände stoßen, die wegen einiger Merkmale sich für die eine, wegen anderer für eine verschiedene Klasse zu eignen scheinen.

Es wird daher Entschuldigung verdienen, wenn in diesem Lehrbuche die alte Eintheilung der Basen in Alkalien, Erden und Metalle beibehalten wurde. Für diese Anordnung spricht besonders der Umstand, daß wir die meisten Alkalien und Erden als solche seit früheren Zeiten kennen und sie sich uns gewöhnlich in diesem Zustande darbieten. Da ferner die salzfähigen Grundlagen möglichst vollständig nach dem jetzigen Stande unseres Wissens aufgeführt werden sollen, so mußten das Morphin, so wie mehrere neuerdings in den Pflanzenkörpern gefundene analoge Stoffe hier eine Stelle finden, womit jedoch die Betrachtung als der salzfähigen Grundlagen als Metalloxyde nicht vereinbar war.

I. Diejenigen Naturkörper, welche man seit längerer Zeit mit dem Namen der Alkalien belegt hat, haben einen scharfen Geschmack; sie bewirken eine Entzündung oder ein Zerfressen der Haut, und lösen thierische Stoffe auf. Diese Eigenschaft hat man mit dem Namen der *Kausticität* belegt. Sie verändern die blauen Pflanzenfarben in Grün; die gelben in Röthlichbraun. Die Anziehung, welche sie gegen das Wasser äußern, ist bedeutend. Mit Oel und Fett verbinden sie sich und stellen Seife dar. Mit den Säuren gehen sie Zusammensetzungen, in welchen, wenn die Verbindung in gewissen Verhältnissen gemacht wurde, sowohl die sauren als alkalischen Eigenschaften völlig aufgehoben sind, welches *Neutralisirung* genannt wird.

Seit längerer Zeit sind den Chemisten drei Alkalien bekannt. Eines derselben hat seiner Flüchtigkeit wegen den Namen des flüchtigen Alkali erhalten; die beiden anderen sind feuerbeständige Alkalien genannt worden. Dem flüchtigen Alkali ist der Name *Ammonium*, dem einen der feuerbeständigen der Name *Kali*, dem anderen der Name *Natrum* gegeben worden. Zu den bisher bekannten beiden feuerbeständigen Alkalien ist durch die Entdeckung des Herrn *Arfwedson* noch ein drittes, das *Lithium* hinzugekommen.

Der Name *Alkali*, den man diesen Stoffen gegeben hat, kommt aus dem Arabischen von der Wurzel *Kala*, etwas durch Feuer zurechten; hievon ist das Substantiv *Kilyon*, die Asche, welche durch Verbrennen der Alkali liefernden Pflanzen erhalten wird, abgeleitet. Hievon kommt *Kali* und mit Voraussetzung des Artikels *Al-Kali*.

Außer den angeführten Alkalien haben neuere Entdeckungen den *Scheidekünstler* mit einigen anderen im Pflanz

zenreiche vorkommenden Stoffen bekannt gemacht, die eben falls die Eigenschaft besitzen, blaue Pflanzen grün zu färben und mit den Säuren Salze darzustellen, in welchen sowohl der Charakter der Säure als der der salzfähigen Grundlage völlig aufgehoben ist. Da sie sich jedoch in mehreren Stücken von den eigentlichen Alkalien unterscheiden, so könnte man sie Alkaloïden nennen, wie Herr Dr. Meißner zuerst vorgeschlagen hat. Diese Stoffe sind das Morphin, Strychnin, Brucin, Sabadillin und Daturin.

Indem man die Alkalien so ordnet, daß man den feuerbeständigen Alkalien die erste Stelle anweist, auf diese das Ammonium und dann die Alkaloïden folgen läßt, so bildet das Ammonium gleichsam ein Zwischenglied, welches die übrigen Glieder dieser Familie mit einander verbindet.

II. Die Erden bilden eine den Alkalien nahe verwandte Klasse von Körpern. Vorzüglich besitzen einige derselben die Eigenschaft, blaue Pflanzenfarben grün zu färben, sich im Wasser aufzulösen; sie zeichnen sich ferner durch einen hohen Grad von Kausticität aus, so wie durch die Eigenschaft, die Säuren zu neutralisiren. Dieses ist besonders bei der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde der Fall. Dadurch wurde man zu der Eintheilung der Erden in alkalische Erden und in Erden im engeren Sinne des Wortes veranlaßt. Die alkalischen Erden unterscheiden sich jedoch sowohl in chemischer als physischer Hinsicht in mehreren Eigenschaften noch immer von den eigentlichen Alkalien, indem sie, wenn gleich auflöslich in Wasser, doch weniger auflöslich als diese sind. Die eigentlichen Alkalien werden ferner vom Alkohol aufgelöst, während die Erden in ihm unauflöslich sind. Sie sind schmelzbarer und flüchtiger als die Erden, und äußern überhaupt eine größere Energie in ihren chemischen Wirkungen.

Die älteren Chemisten kannten nur vier Erden: die Kieselerde, Alaunerde, Kalkerde und Talkerde. Späterhin wurden die Baryterde und Strontianerde entdeckt; noch neuere Entdeckungen machten uns mit der Zirkonerde, Glycinerde und Yttererde bekannt, und vor wenigen Jahren wurde die Zahl derselben noch um eine durch die von Berzelius entdeckte Thoria vermehrt.

Die Versuche von Berzelius, Davy und anderen haben dargethan, daß sowohl die feuerbeständigen Alkalien als die meisten Erden aus einer metallischen Grundlage und Sauerstoff bestehen, oder sich im Zustande von Dryden befinden, und wenn bei einigen die Darstellung der metallischen Grundlage nicht gelingen wollte, so schien der Grund nur darin zu liegen, daß die Mittel, welche uns zu Gebote stehen, nicht kräftig genug sind, um das starke Band zu lösen, welches den Sauerstoff mit der metallischen Grundlage verbunden hält.

Die Metalle, welche durch Zerlegung der Erden erhalten wurden, scheinen eine größere Härte und ein größeres specifisches Gewicht, als die aus den Alkalien dargestellten Metalle zu besitzen, und die Erden sich in dieser Hinsicht den Dryden der eigentlichen Metalle mehr zu nähern, allein noch bleiben sowohl in physischer als chemischer Hinsicht so manche Verschiedenheiten, daß man die Erden füglich als eine besondere Familie betrachten kann, die gleichsam ein Mittelglied bildet, wodurch die Familie der Alkalien mit der Familie der eigentlichen Metalle verbunden wird.

Der Versuch, die Kieselerde durch ähnliche Verfahrensarten, wie bei den anderen Erden angewandt wurden, im metallischen Zustande darzustellen, hat kein befriedigendes Re-

sultat gegeben, und die möglichst isolirte Grundlage schien sich mehr den einfachen brennbaren Körpern, als den Metallen zu nähern.

III. Die Metalle, im engeren Sinne des Wortes, bilden eine ausgedehnte Klasse von Körpern, die durch ihre chemischen Beziehungen und die mannigfaltigen Anwendungen, die man von ihnen macht, ungemein wichtig ist. Unseren bisherigen Kenntnissen zufolge gehören neunundzwanzig Körper zu dieser Klasse. Von diesen sind sieben: das Gold, Silber, Eisen, Kupfer, Quecksilber, Blei, Zinn seit den ältesten Zeiten bekannt; das Antimonium, Bismuth, Zink wurden im sechzehnten; das Arsenik, Kobalt, Platin, Nickel, Mangan, Scheelium, Tellur, Molybdän, Uran, Titan, Chrom im achtzehnten; das Tantalum, Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Cererium, Cadmium und Selenium im neunzehnten Jahrhunderte entdeckt.

Sie sind sämmtlich einfache Körper, wenigstens haben sie allen bisherigen Bestrebungen, sie zu zersetzen, widerstanden.

Die Hauptmerkmale, durch welche sich die Metalle auszeichnen, sind folgende. Sie theilen mit anderen Körpern die Eigenschaft, daß sie brennbare Körper sind, sie verbinden sich mit dem Sauerstoffe, und bei mehreren derselben ist diese Verbindung mit den Erscheinungen des Verbrennens vergesellschaftet. Sie unterscheiden sich aber von anderen brennbaren Körpern, so wie überhaupt von den übrigen Naturkörpern, durch ihr großes specifisches Gewicht, beträchtliche Zähigkeit und Härte, Undurchsichtigkeit und einen eigenthümlichen Glanz, den man Metallglanz genannt hat.

Ein die Metalle besonders charakterisirendes Merkmal

ist ihre große Dichte und das damit verbundene bedeutende specifische Gewicht. Darin übertreffen sie alle Körper, indem einige ein specifisches Gewicht von 18 bis 20 haben, das des Wassers gleich 1 gesetzt, und das der leichtesten nicht unter 6 ist. Zählt man die Grundlagen der Alkalien den eigentlichen Metallen bei, so würde dieses Merkmal nicht mehr als die Metalle charakterisirend betrachtet werden können, da diese sogar leichter als Wasser sind.

Die Undurchsichtigkeit ist ein anderes Merkmal der Metalle. Sie lassen, selbst wenn sie zu den dünnsten Blättchen ausgedehnt werden, kein Licht hindurch. Das Gold allein macht hierin eine Ausnahme, indem zu sehr dünnen Blättchen gestrecktes Gold, zwischen das Licht und Auge gehalten, ein grünes Licht hindurchgehen läßt.

Die Vereinigung der beiden Eigenschaften, Dichte und Undurchsichtigkeit, erzeugt ein anderes, die Metalle charakterisirendes Merkmal, den Metallglanz. Ihre Undurchsichtigkeit und Dichte macht sie geschickt, den größten Theil des auf ihre Oberfläche fallenden Lichtes zurückzuwerfen. Wegen ihrer Dichte sind sie einer vorzüglichen Politur fähig, wodurch ihr Glanz ebenfalls vermehrt wird.

Die Zähigkeit oder der starke Zusammenhang unter den Theilchen der Metalle begründet zwei andere Eigenschaften derselben, die Hämmerbarkeit und Streckbarkeit. Vermöge der ersten lassen sie sich zu dünnen Platten oder Blättchen schlagen, vermöge der zweiten zu feinem Draht strecken. Ungeachtet zwischen Hämmerbarkeit und Streckbarkeit ein Zusammenhang stattfindet, so findet man doch nicht beide in demselben Grade in ein und demselben Metalle vereinigt. Gold besitzt die größte Hämmerbarkeit, steht aber in Hinsicht der Streckbarkeit dem Eisen, Platin,

Silber und Kupfer nach. Das Eisen übertrifft die anderen Metalle in Hinsicht der Streckbarkeit, und besitzt nur einen sehr niedrigen Grad von Hämmerbarkeit. Zinn und Blei haben die letztgenannte Eigenschaft, allein nur wenig Streckbarkeit. Einige Metalle sind weder hämmerbar noch streckbar; diesen hat man den sehr unpassenden Namen der Halbmethalle gegeben. Durch Erhitzen und langsames Erkalten der Metalle läßt sich ihre Hämmerbarkeit und Streckbarkeit vermehren.

An Härte werden die Metalle von dem Diamant und einigen anderen Fossilien übertroffen; auch finden in dieser Hinsicht bedeutende Verschiedenheiten statt. Nach Thomson sind das Scheelium und Palladium die härtesten Metalle; auf sie folgen in Hinsicht der Härte, und zwar in der Ordnung, in der sie genannt werden, das Mangan, Eisen, das Nickel, Platin, Kupfer, Silber und Bismuth; das Gold, Zink und Antimonium; das Kobalt und Zinn; das Arsenik und Blei. In Hinsicht der Elasticität stehen die Metalle fast in derselben Ordnung, wie in Hinsicht der Härte. Beide Eigenschaften werden vermehrt, wenn man die Metalle erhitzt und plötzlich erkaltet, eben so durch Hämmern. Zähigkeit und Geschmeidigkeit kehren wieder, wenn das Metall erhitzt wird und man es nach und nach erkalten läßt; Veränderungen, die offenbar mit dem Aggregat-Zustande in Verbindung stehen.

Die Metalle sind die vorzüglichsten Leiter der Wärme. Ihre Ausdehnung durch Wärme ist verschieden und scheint mit dem Grade ihrer Schmelzbarkeit im nahen Verhältnisse zu stehen. In Hinsicht des Grades der Schmelzbarkeit finden bedeutende Verschiedenheiten unter ihnen statt. Das Quecksilber schmilzt bei einer so niedrigen Temperatur, daß

es erst bei 40° unter Fahrenheit's Nullpunkt fest wird. Andere, wie das Uran, Molybdän, Mangan, Platin u. s. w., können kaum im heftigsten Feuer geschmolzen werden. Zwischen diese Grenzen fallen eine Menge Zwischenglieder, welche den Schmelzpunkt der verschiedenen Metalle bezeichnen.

Das geschmolzene Metall behält die Eigenschaften der Undurchsichtigkeit und des Glanzes bei, ja letzterer ist noch verstärkt, da die Oberfläche vollkommen glatt ist. Beim Erstarren dehnen einige Metalle sich aus, vorzüglich ist dieses bei dem Eisen, Bismuth, vielleicht auch bei dem Antimonium der Fall. Alle übrigen ziehen sich, den Versuchen von Reaumur zufolge, zusammen, und das Zusammenziehen einiger derselben ist sehr bedeutend; das des Quecksilbers beträgt nach Cavendish $\frac{1}{2}$ seines Volumens.

Beim Erstarren zeigen die Metalle eine mehr oder weniger deutliche krystallinische Anordnung der Theilchen auf dem Bruche, und durch geschickte Behandlung kann man die meisten Metalle zum regelmäßigen Krystallisiren bringen. Zu dem Ende läßt man das geschmolzene Metall langsam erkalten, und nachdem die Masse auf der Oberfläche erstarrt ist, durchbohrt man die dünne, feste Rinde, und läßt den inneren, flüssigen Theil ausfließen. Die innere Fläche der Rinde ist mit Krystallen bedeckt, welche bei den verschiedenen Metallen nahe dieselbe Gestalt haben, nämlich die der einfachen oder doppelten vierseitigen Pyramide, oder bei einigen, wie z. B. bei dem Zink, die eines Prisma.

Die Metalle werden durch Hitze verflüchtigt; Quecksilber kocht bei einer Temperatur von 660°; Zink und Arsenik erheben sich bei einer Temperatur, die von dieser wenig verschieden ist, in Dämpfen, und viele andere werden in dem hohen Grad von Hitze, der in dem Brennpunkte eines

großen Brennspiegels oder durch Entladung einer starken galvanischen Batterie hervorgebracht wird, als Dunst verstreuet.

Eine die Metalle besonders charakterisirende Eigenschaft ist die, daß sie durch gegenseitige Berührung Elektrizität erzeugen, vorzüglich wenn gewisse chemische Agenzien ebenfalls in die Kette gebracht werden. Sie sind ferner die besten Leiter der Elektrizität.

Die Metalle sind sehr geneigt, chemische Verbindungen einzugehen. Sie äußern chemische Anziehung gegen den Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und gegen einander. Von diesen Verbindungen soll hier im Allgemeinen geredet werden, ehe die Beschreibung jedes einzelnen Metalles gegeben wird.

Die wichtigste Verbindung der Metalle ist die mit Sauerstoff. Wird ein Metall bei'm Zutritt der atmosphärischen Luft erhitzt, so erfährt es eine merkliche Veränderung, die bei verschiedenen Metallen mehr oder weniger rasch erfolgt. Erfährt das Metall diese Veränderung, wenn es sich im Zustande eines festen Körpers befindet, so bilden sich dünne Schuppen auf seiner Oberfläche; ist es im Fluß, so wird seine Oberfläche mit einem Pulver belegt. Wird dieses hinweggenommen, so erscheint die darunter liegende Oberfläche glänzend, allein sie erfährt bald auf's neue dieselbe Veränderung, und so läßt sich nach und nach das Ganze in dieses Produkt verwandeln.

Die älteren Chemisten nannten diesen Prozeß Kalcination und das dadurch gebildete Produkt einen Metallkalk. Die Stahl'sche Theorie gab für diese Erscheinung folgende Erklärung. Die Metalle bestehen aus einer eigenthümlichen Basis und dem gemeinschaftlichen Prinzip der

Brennbarkeit, dem Phlogiston. Während der Kalcination wird das Phlogiston fortgetrieben, und das erdähnliche Pulver, welches zurückbleibt, oder der Kalk ist die Grundlage, welche mit dem Phlogiston verbunden war. Eine Bestätigung dieser Erklärung fand man in der Erscheinung, daß wenn ein Metallkalk mit brennbaren Stoffen der Hitze ausgesetzt wird, er wieder in den metallischen Zustand zurückkehrt, indem das Phlogiston den brennbaren Körper verläßt, an die metallische Grundlage tritt, und so das Metall wieder herstellt.

Einen Umstand ließ jedoch diese Theorie stets unerklärt, nämlich die nothwendige Gegenwart der atmosphärischen Luft, wenn die Kalcination eines Metalles stattfinden soll. Eine andere mit ihr eben so wenig zu vereinigende Thatsache war die, daß das Metall, welches durch die Kalcination einen Stoff verlor, eine Gewichtszunahme erhielt. Hundert Pfund Blei gaben z. B. 110 Pfund Metallkalk.

Johann Rey, zu Bûgue in Perigord geboren, der sich der Arzneikunde gewidmet hatte, gab zuerst 1630 eine richtigere Erklärung dieses Processes.

Brun, ein Apotheker zu Bergerac, hatte die Bemerkung gemacht, daß das Zinn bei der Kalcination eine Gewichtszunahme erfährt, und fragte Rey nach dem Grunde dieser Erscheinung. Dieser, nachdem er die Versuche von Brun wiederholt und abgeändert hatte, antwortete, daß diese Gewichtszunahme von der Absorption der Luft herrühre. Eine für sein Zeitalter um so bemerkenswerthere Antwort, da man annahm, daß die Luft keine Schwere habe. Seine Worte sind:

„Ich antworste und behaupte siegreich (glorieusement), daß diese Gewichtszunahme von der Luft herrühre, die durch

die heftige und lange anhaltende Hitze des Ofens verdichtet und schwerer gemacht ist. Diese mischt sich mit dem Metallkalke (wozu das häufige Umrühren beiträgt) und hängt sich an die kleinsten Theilchen desselben an. Ganz so wie das Wasser den Sand, welchen man in dasselbe wirft und in demselben bewegt, denselben feucht macht und an seine kleinsten Körner sich anhängt. Ich weiß wohl, daß viele Menschen, die bei dem bloßen Anhören dieser Antwort ihren Unwillen würden geäußert haben, hätte ich sie gleich anfänglich gegeben, jetzt sie geneigt aufnehmen werden, indem die vorher angeführten einleuchtenden Versuche sie dafür geneigter und empfänglicher gemacht haben. Denn gewiß würden diejenigen, deren Gemüth von der vorgefaßten Meinung erfüllt war, daß die Luft keine Schwere habe, sich mit allen Kräften gegen diese Meinung gestemmt haben. Warum (würden sie sagen) leitet man nicht aus der Kälte die Wärme, das Weiße aus dem Schwarzen, das Licht aus der Finsterniß her, wenn man aus der Luft, einer an sich leichten Sache, so viel Schwere ableitet.“ (Man sehe: Essai de Jean Rey, avec des Notes de Gobet, p. 66.)

Ungeachtet Rey sich auf eine so bestimmte Art ausdrückt, so blieben doch seine neuen und fruchtbaren Ansichten mehr als anderthalb Jahrhunderte in Vergessenheit versenkt.

Bayen und Lavoisier verdrängten zuerst, nicht ohne großen Widerstand zu finden, die irrige Meinung der Anhänger des Phlogistons. Letzterer leitete die Calcination der Metalle von der Absorbition eines Theiles der Luft ab, und trug diese Ansicht in einer Abhandlung, welche in der Akademie der Wissenschaften vorgelesen, und im Jahre 1774

durch den Druck bekannt gemacht wurde, vor. Die Gründe, durch welche er dieselbe unterstützte, waren: die Gewichtszunahme, welche bei der Kalcination der Metalle stattfindet; das nothwendige Daseyn der atmosphärischen Luft, wenn die Kalcination eines Metalles erfolgen soll, und die Verminderung des Volumens, die sie dabei erfährt; endlich der Umstand, daß bei Wiederherstellung des Kalkes in den metallischen Zustand, durch Erhitzen desselben mit Kohle, eine beträchtliche Menge Luft entwickelt wird.

W a y e n war um dieselbe Zeit mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt. Vorzüglich untersuchte er diejenigen Kalkte, welche durch Fällung der Metalle aus ihren Auflösungen in Säuren dargestellt werden. Er zeigte, daß ihr Gewicht größer sey, als das des aufgelösten Metalles, und schloß, daß, ungeachtet ein Theil dieser Gewichtszunahme häufig von einem Antheile Säure, in der das Metall aufgelöst worden, und die an dem Niederschlage haftet, herühre, sie doch zum Theil — indem er sich eines Ausdruckes von Lavoisier bediente — durch eine elastische in dem Metalle fixirte Flüssigkeit hervorgebracht werde. Um dieses zu erweisen, untersuchte er genau die Erscheinungen, welche die Reduktion dieser Niederschläge begleiten. Er fand, daß wenn sie durch Erhitzen mit Kohle wiederhergestellt wurden, sich eine große Menge einer elastischen Flüssigkeit entwickelte, und was den direktesten Beweis für diese Ansicht gab, war der Umstand, daß er einige dieser Kalkte, vorzüglich die des Quecksilbers, durch Hitze allein wiederherstellte, und ein bedeutendes Quantum Luft während der Reduktion erhielt.

P r i e s t l e y machte späterhin die Bemerkung, daß die Luft, welche aus dem verkalkten Quecksilber durch Hitze entbunden wird, Sauerstoffgas sey; und diese Entdeckung setzte

Lavoisier in Stand, seine Theorie der Kalcination zu vervollständigen, die er jetzt für eine Verbindung des Metalles mit dem Sauerstoffe erklärte. Diese Behauptung unterstützte er durch genaue, vielfache Versuche. Er zeigte, daß die Verkalkung des Metalles ohne Gegenwart des Sauerstoffes nicht stattfinden kann; daß der vorhandene Sauerstoff verschwindet; daß die Gewichtszunahme des Metalles bei der Kalcination dem Gewichte des verschwundenen Sauerstoffes gleich ist; daß dieser Sauerstoff wieder erhalten werden kann, wenn der Metallkalk in den metallischen Zustand zurückgeführt wird. In einigen Fällen läßt sich dieses durch die Einwirkung der Hitze allein bewirken; in anderen muß der Metallkalk in Verbindung mit einem brennbaren Körper erhitzt werden, mit dem sich der Sauerstoff verbindet, und das bekannte Produkt einer solchen Verbindung liefert. Diese richtigere Ansicht des Processes bewirkte zugleich, daß man die Benennungen Kalk und Verkalkung als zu irrigen Begriffen führend mit den richtigern metallisches Dryd und Drydation vertauschte.

In der Regel verbinden sich die Metalle, wenn sie unter dem Zutritt der atmosphärischen Luft erhitzt werden, nur langsam mit dem Sauerstoffe. Es ist keine bemerkbare Entwicklung von Wärme und Licht damit vergesellschaftet, sie zeigen daher nicht die das Verbrennen begleitende Erscheinungen. In einigen Fällen erfolgt jedoch die Drydation rascher, und ist von lebhaftem Verbrennen begleitet. Ein Beispiel hievon bietet uns das Zink dar. Wird die Temperatur bedeutend über den Grad, welcher zu der langsamsten Kalcination erfordert wird, gesteigert, so ist die Verbindung bei allen mit einer Lichtentwicklung vergesellschaftet. So brennt das Zinn bei einer hohen Temperatur mit weiß

dem Lichte, Antimonium mit gelbem und Kupfer mit grünem. Eisen brennt in Sauerstoffgas mit lebhaftem Glanze; und bei dem hohen Grad von Hitze, der durch Entladung einer kräftigen galvanischen Säule hervorgebracht wird, kann man sogar ein Verbrennen des Goldes und Silbers bewirken.

Mehrere Umstände haben auf die Leichtigkeit Einfluß, mit welcher die Oxydation der Metalle erfolgt. Sie hängt nicht allein von ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoffe ab, sondern diese wird vorzüglich durch die Cohäsion, mithin durch ihre Flüchtigkeit und Schmelzbarkeit modificirt.

Da die Cohäsionskraft in den Metallen bedeutend ist, so erfolgt die Oxydation der meisten nur bei einer hohen Temperatur. Mehrere derselben müssen flüssig seyn, wenn die Verbindung mit dem Sauerstoffe stattfinden soll. Einige derselben, wie Eisen und Kupfer, werden jedoch oxydirt, wenn man sie einer Temperatur aussetzt, welche weit niedriger ist, als ihr Schmelzpunkt. Ihre Oberfläche färbt sich langsam mit verschiedenen Farben, und zuletzt werden Schuppen, welche das Oxyd sind, gebildet. Bei einigen genügt es noch nicht, daß man sie in Fluß gebracht hat. Man muß durch Erhöhung der Temperatur ihre Cohäsion noch mehr vermindern, damit die Verbindung mit dem Sauerstoffe erfolge, und einige, wie das Antimonium und Quecksilber, müssen bis zum Verdunsten erhitzt werden. Gold, Silber und Platin lassen sich unmittelbar fast nicht mit dem Sauerstoffe verbinden, und da sie, einer sehr erhöhten Temperatur ausgesetzt, keine Aenderung erleiden, so nannte man sie früher unzerstörbare Metalle. Der Grund liegt keinesweges darin, daß sie keine chemische Anziehung gegen den Sauerstoff äußern, denn man kann sie auf indirektem

Wege damit verbinden; sondern daß, da die Cohäsion unter ihren Theilchen sehr bedeutend und ihre chemische Anziehung zum Sauerstoffe nur gering ist, diese Cohäsion der Verbindung widersteht; und daß, wenn Hitze angewandt wird, sie zu überwinden, die Ausdehnbarkeit des Sauerstoffgas vermehrt wird, während die Anziehung nicht kräftig genug ist, um die Figirung desselben zu gestatten. Wird jedoch die Cohäsion geschwächt, ohne daß die Temperatur erhöht wird, wie dieß z. B. der Fall ist, wenn man die Metalle in Quecksilber auflöst, so läßt sich ihre Drydation bewirken, wie dieses ebenfalls sich ereignet, wenn ein hoher Grad von Hitze plötzlich angewandt wird. Daher erfolgt die Drydation der Metalle durch eine kräftige elektrische Entladung, so wie ihr Verbrennen, wenn man sie der Wirkung der galvanischen Säule aussetzt.

Da es sehr schwer ist, alle Umstände zu würdigen, die auf die Verbindung der Metalle mit dem Sauerstoffe Einfluß haben, so ist es nicht leicht, die Ordnung anzugeben, in welcher die Metalle sich in Hinsicht ihrer Verwandtschaft zu diesem Stoffe folgen. Schließt man aus der verhältnißmäßigen größeren oder minderen Leichtigkeit, mit welcher ihre Zersetzung erfolgt, so haben Mangan, Molybdän, Eisen und Zink die größte Anziehung zu demselben, da ihre Dryde nur schwer durch Kohle in einer bedeutenden Hitze zersetzt werden. Die Dryde des Kupfers, Bleies, Wismuthes und Arsens werden durch die Wirksamkeit des Wasserstoffes in den metallischen Zustand zurückgeführt. Die Dryde des Quecksilbers, Silbers und Goldes werden durch die Einwirkung der Hitze allein zersetzt, welches eine nur schwache chemische Anziehung andeutet. Die verschiedenen Metalle verbinden sich mit verschiedenen Mengen Sauerstoff, welches nach Berthollet's

thollet's Theorie als eine Anzeige des Grades der chemischen Anziehung betrachtet werden kann. Die Ordnung, welche die Metalle in dieser Hinsicht befolgen, stimmt ziemlich mit der, welche sich aus der Schwierigkeit der Zersetzung ergibt. 100 Theile des höchst oxydirten Mangans enthalten 40 Sauerstoff; des Eisens 33; des Zinnes 28; des Bleies 21; des Kupfers 20; des Bismuthes 17; des Quecksilbers und Silbers nicht mehr als 10 Theile.

In der Regel verbindet sich ein Metall mit mehr als einem Verhältnisse Sauerstoff, wodurch verschiedene Grade der Oxydation erzeugt werden, die sich durch ihre Eigenschaften von einander unterscheiden.

Es war eine allgemein angenommene Meinung, daß diese Verbindungen der Metalle mit dem Sauerstoffe in zwei verschiedenen Verhältnissen stattfinden, und daß es keine Zwischengrade der Oxydation gebe. So giebt es zwei Oxyde des Eisens, ein schwarzes und ein anderes von rother Farbe, von denen das erste 21 Procent, das letztere 33 Procent Sauerstoff enthält, und man glaubte, daß die Oxydation des Eisens auf diese Gränzen beschränkt sey. Eben so nahm man an, es gebe nur zwei Oxyde des Goldes, ein purpurothes und gelbes; zwei Manganoxyde, ein weißes und ein schwarzes; überhaupt für jedes Metall zwei Oxydationsstufen. Diese Meinung wurde vorzüglich von Proust vertheidigt. (Journal de Phys. T. LIX. p. 321.) Andere, wie Lhenard, räumten ein, daß es bei demselben Metalle mehr als zwei Oxydationsgrade geben könne, daß aber die Verbindung in bestimmten Verhältnissen stattfinde.

Berthollet stellte die entgegengesetzte Behauptung auf, daß es mannigfaltige Oxydationsgrade gebe, von der Grenze beginnend, bei welcher die Verbindung des Metalles

mit dem Sauerstoffe möglich wird, bis zu der, wo es sich mit dem Maximum von Sauerstoff verbunden hat. Scheinen in einigen Fällen bestimmte Verhältnisse obzuwalten, so rühre dieses von besonderen Umständen her, durch welche, so wie diese Verhältnisse eintreten, die Verbindung beschränkt wurde, und die, da sie gewöhnlich gleichförmig sind, die Entstehung unveränderlicher Verhältnisse veranlassen. (Berthollet's Statique chim. P. II. p. 36. et suiv.)

Berthollet suchte, um diese Behauptung durch Erfahrung zu unterstützen, zu zeigen, daß wenn z. B. ein Metalloryd durch Hitze zersetzt wird, offenbar eine fortschreitende Reduktion in dem Zustande der Oxydation stattfindet, ohne einen bemerkbaren Uebergang von einer bestimmten Zusammensetzung zu einer anderen. Im schwarzen Manganoryd befindet sich das Metall auf der höchsten Stufe der Oxydation, dieses wird, wenn man es der Hitze aussetzt, nach der Intensität der angewandten Hitze mehr oder weniger zersetzt. So geht es durch verschiedene Farbennüancen von Schwarz in Braun über, und es werden verschiedene Mengen Sauerstoff ausgetrieben, ohne daß eine bemerkbare Beschränkung der Verhältnisse stattfindet. Er suchte ferner zu zeigen, daß Metalle durch so zahlreiche Oxydationsstufen und mit so unmerklichen Uebergängen hindurchgehen können, daß man einräumen muß, die Grade der Oxydation seyen unbestimmt oder doch nahe so; und daß durch Aenderung der Temperatur oder anderer äußerer Umstände ihre Zahl vermehrt werden könne.

Er bemühet sich endlich darzuthun, daß äußere Kräfte eine Verbindung bei gewissen Verhältnissen beschränken, und so die Entstehung gleichförmiger bestimmter Zusammensetzungen

gen veranlassen können. Das Schmelzen eines Metalles bietet ein Beispiel dar. Wird es bei dem Punkte, bei welchem es schmilzt, oxydirt, so wird, da dieser Punkt nicht veränderlich ist, das Oxyd gleichförmig seyn oder man wird ein bestimmtes Verhältniß bei der Verbindung wahrnehmen. Ganz aus demselben Grunde wird ein Oxyd, das bei der Temperatur, bei welcher ein Metall verdunstet, gebildet wird; stets dasselbe seyn; auch die Verwandtschaften der Säuren können ebenfalls die Oxydation bestimmen, indem sie sich bei einem gewissen Zustande der Oxydation kräftiger äußern, als bei einem anderen.

Diesen Gründen von Berthollet stellte man vorzüglich entgegen, daß bestimmte Verhältnisse bei chemischen Verbindungen in allen den Fällen eintreten, in welchen kräftige chemische Anziehungen wirken, und daß man demnach dasselbe bei der Oxydation der Metalle erwarten könne. Die von Berthollet angeführten Erscheinungen von zahlreichen Oxyden, die Zwischenstufen der Oxydation darbieten, erklärte man für Gemenge aus Oxyden von bestimmter Zusammensetzung in verschiedenen Verhältnissen.

Diese letzte Ansicht scheint mit den Erscheinungen am besten übereinzustimmen. Da wir bei andern chemischen Zusammensetzungen bemerken, daß sie in verschiedenen bestimmten Verhältnissen erfolgen, so läßt die Analogie erwarten, daß dasselbe ebenfalls bei der Verbindung der Metalle mit dem Sauerstoffe stattfinden werde, und daß das größere Verhältniß eines der Bestandtheile ein Vielfaches des niedrigeren seyn werde. Hiemit stimmt auch die Erfahrung. In dem ersten Oxyd des Quecksilbers sind 100 Theile Metall mit 4 Sauerstoff, in dem zweiten mit 8 Sauerstoff verbunden; 100 Theile Kupfer verbinden sich auf der ersten

Stufe der Oxydation mit 12,5 Sauerstoff, auf der zweiten mit 25.

Die zweckmäßigste Bezeichnung der Metalle auf den verschiedenen Stufen der Oxydation scheint die zu seyn, daß man das Metall auf der niedrigsten Stufe der Oxydation erstes Oxyd, auf der zweiten zweites Oxyd u. s. w., das mit dem Maximum von Sauerstoff verbundene Metall höchst oxydirt nennt.

In vielen ihrer allgemeinen Eigenschaften kommen die Metalloxyde überein. Sie haben keinen metallischen Glanz, sind undurchsichtig, haben ein erdiges Ansehn, sind unentzündlich; größtentheils ohne Geschmack und in Wasser unauflöslich. Mehrere derselben sind schmelzbar und bilden mehr oder weniger durchsichtige, oft dunkelgefärbte Gläser. Sie äußern chemische Anziehung gegen die Alkalien, Erden und Säuren, und in den Verbindungen, die sie mit letzteren eingehen, sind die Eigenschaften der Säuren neutralisirt. In ihren allgemeinen Beziehungen sind sie, wie bereits bemerkt wurde, den Alkalien und Erden analog. Von den Alkalien und einigen Erden unterscheiden sie sich dadurch, daß sie weniger auflöslich in Wasser sind, daher äußern sie auch bei der chemischen Wirkung einen geringeren Grad von Energie. Andere abweichende Eigenschaften dieser Körper ergeben sich aus dem im Vorhergehenden Gesagten.

Ungeachtet die Mehrzahl der Metalloxyde in Wasser unauflöslich ist, so scheinen sich doch einige derselben, so wie die Alkalien und Erden, mit Wasser zu verbinden, und Hydrate darzustellen. Diese Verbindungen entstehen, wenn die Metalle aus ihren Auflösungen in Säuren durch ein Alkali gefällt werden. Die Menge des zurückgehaltenen Wassers ist oft bedeutend, und hat auf die Eigenschaften des Oxyds, besonders auf die Farbe desselben Einfluß.

Einige Metalle sind eines so hohen Grades der Oxydation fähig, daß sie die Eigenschaften einer Säure annehmen. Dieses ist der Fall bei dem Arsenik, Chrom und anderen.

Außer daß die Metalle durch Einwirkung des Sauerstoffes im elastischen Zustande oxydirt werden, können sie auch durch Substanzen, die Sauerstoff enthalten, und diesen an die Metalle abgeben, in den Zustand der Oxyde versetzt werden.

Die Säuren bieten uns ein sehr wirksames Mittel dar, um die Metalle zu oxydiren. In einigen Fällen geben sie unmittelbar Sauerstoff an dieselben ab, in anderen wird durch ihre Mitwirkung das Wasser zerlegt, und diesem der Sauerstoff von dem Metalle entzogen, noch in anderen Fällen befördern sie die Anziehung des Sauerstoffes aus der Atmosphäre.

Ein Beispiel der ersten Art bietet uns die Salpetersäure dar. Wird sie auf ein Metall geschüttet, so wird sie in der Regel mit Schnelligkeit zersezt, und von verschiedenen Metallen mit verschiedenen Graden der Energie. Diese Zersezung ist mit Entwicklung von Salpetergas, oxydirtem Stickgas, auch wohl Stickgas im elastischen Zustande vergesellschaftet. Ein Umstand, der diese Zersezungen begleitet, und nicht ganz befriedigend erklärt worden ist, ist der, daß wenn die Säure concentrirt ist, sie von einigen Metallen, als z. B. Zinn, Silber, Quecksilber, nicht zersezt wird; wird hingegen etwas Wasser zugegossen oder wird die Säure vorher durch Wasser verdünnt, so erfolgt die Zersezung rasch.

Wenige Metalle vermögen der Schwefelsäure den Sauerstoff zu entziehen, wosfern nicht die Einwirkung durch eine

sehr erhöhte Temperatur unterstützt wird. Bei einer genugsam hohen Temperatur werden Eisen, Zink, Kupfer, Zinn, Quecksilber und andere von dieser Säure oxydirt. Die Phosphorsäure läßt sich schwieriger zersetzen, wirkt daher mit weniger Energie auf die Metalle.

In anderen Fällen wird das Metall dadurch oxydirt, daß durch Mitwirkung der Säure eine Zersetzung des vorhandenen Wassers durch das Metall stattfindet. Ein Beispiel hiervon bietet uns die Schwefelsäure dar, welche im concentrirten Zustande selbst auf die Metalle, die den Sauerstoff mit großer Energie anziehen, wie Zink und Eisen, nur wenig Wirkung äußert; ist sie aber mit Wasser verdünnt, so erfolgt eine lebhaftere Einwirkung, die mit häufiger Entwickelung von Wasserstoffgas in Folge der Zersetzung des Wassers vergesellschaftet ist. Nur auf diesem Wege wirken Salzsäure und Flußsäure auf die Metalle, während die Salpetersäure, welche so leicht zersetzbar ist, stets eine Zersetzung erfährt, und das Metall von ihr allein den Sauerstoff erhält. In einigen Fällen wird jedoch das Wasser zugleich mit zersetzt, so daß der Stickstoff der Säure und der Wasserstoff des Wassers, die mit einander in dem Augenblicke ihrer Entstehung in Verührung kommen, Ammonium bilden, wie bereits bemerkt wurde.

Die Wirksamkeit einer Säure, durch welche sie die Zersetzung des Wassers befördert, rührt von der chemischen Anziehung her, welche sie gegen das Metall und den Wasserstoff äußert. Diese Kräfte lösen das Band, welches den Wasserstoff mit dem Sauerstoffe im Wasser verbindet, und vereinigen das Metall, den Sauerstoff und die Säure zu einer Zusammensetzung.

Endlich bewirken die Säuren, daß die Metalle sich mit

dem Sauerstoffe in seinem elastischen Zustande verbinden oder ihn aus der Atmosphäre anziehen. Dieses ereignet sich bei denen Metallen, die eine schwache Anziehung zum Sauerstoffe haben, und denen Säuren, deren Wirkung nicht energisch ist. Dieses ist der Fall bei dem Blei oder Kupfer, auf welche die Essigsäure wirkt. Wird die Luft ausgeschlossen, so werden sie von dieser Säure nicht aufgelöst; werden sie aber zum Theil in dieselbe eingetaucht der Atmosphäre ausgesetzt, so wird das Metall oxydirt und an der Stelle der Oberfläche, welche der vereinten Wirkung der Luft und Säure ausgesetzt ist, aufgelöst.

Aus einigen Versuchen von Dr. Irvine ersieht man, daß selbst bei der rascheren Einwirkung der Säuren auf Metalle Sauerstoff aus der Luft, entweder von dem Metalle oder von dem Produkt der Zersetzung der Säure, das in dem Augenblicke seiner Entstehung wirkt, absorbirt wird. Denn man bemerkt eine schwache Gewichtszunahme, ungeachtet des Entweichens der elastischen Produkte, bei der Auflösung des Silbers und Quecksilbers in verdünnter Salpetersäure und des Zinnes in verdünnter Schwefelsäure. (Irvine, Essay on chemical subjects. p. 423.)

Das salpetersaure Kali (Salpeter) bewirkt bei hohen Temperaturen eine Oxydation der Metalle. Die Salpetersäure, die einen Bestandtheil dieses Salzes ausmacht, wird zersetzt, ein Theil ihres Sauerstoffes wird vom Metalle angezogen, das gewöhnlich in ein Oxyd mit dem Maximum von Sauerstoff verwandelt wird; zuweilen geht mit diesem auch das Kali eine Verbindung ein. Selbst diejenigen Metalle, die sich ausnehmend schwer mit dem Sauerstoffe verbinden lassen, wie Gold, Silber, Platin, lassen sich auf diese Art oxydiren, wie dieses bereits den älteren Chemisten be-

kannt war, und auch von Herrn Tennant dargethan worden ist.

Die Oxydation der Metalle durch chlorinsaures Kali läßt sich durch den Schlag bewirken, ohne daß die Verbindung durch Wärme befördert wird. Sie erfolgt so rasch, daß sie mit Detonation vergesellschaftet ist.

Mehrere Metalle erhalten Sauerstoff vom Wasser, allein dieser Prozeß geht bei einer niedrigen Temperatur nur langsam von statten. Wird mit Wasser angefeuchtete Eisenseile über Quecksilber in einem verschlossenen Gefäße hingestellt, so wird das Metall oxydirt und es wird Wasserstoffgas entbunden. Bei der Temperatur des Glühens erfolgen diese Zersetzung des Wassers und Oxydation des Metalles ungemein rasch. Außer dem Eisen lassen sich das Zink, Mangan, vielleicht auch das Antimonium durch dieses Verfahren oxydiren.

Der Prozeß, durch welchen die Metalloxyde zersetzt, und in ihren ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden, wird von den Chemisten Reduktion oder Wiederherstellung genannt.

Einige werden durch bloße Einwirkung der Hitze reduziert, wie die Oxyde des Goldes, Silbers und Quecksilbers. Ihr Sauerstoff wird bei der Temperatur des Glühens ausgetrieben, allein der Ueberrest wird so fest zurückgehalten, daß selbst die bis zu einem sehr hohen Grade verstärkte Hitze die Anziehung, die das Metall gegen ihn äußert, nicht zu überwinden vermag.

Andere Metalloxyde können nur durch Wirkung anderer Verwandtschaftskräfte zersetzt werden. Der Wasserstoff entzieht einigen dieser Zusammensetzungen den Sauerstoff, wenn man das Oxyd mit Wasserstoffgas umgiebt, und es

durch die concentrirten Sonnenstrahlen erhitzt. Kohle oder kohlenhaltige Stoffe wirken kräftiger; und lassen sich auch bequemer anwenden; man bedient sich daher in der Regel derselben, um die Reduktion der Metalle zu bewirken.

Der Wasserstoff verbindet sich nur mit dem Kalium, dem Arsenik und Tellur. Von einigen anderen Metallen nimmt man ebenfalls an, daß sie von dem Wasserstoffgas aufgelöst werden; dieses ist jedoch zweifelhaft.

Der Kohlenstoff verbindet sich nur mit wenigen Metallen. Bei der Reduktion einiger Metalloxyde, wie z. B. der des Eisens durch kohlehaltige Stoffe bei einer hohen Temperatur, verbindet sich das Metall bei seinem Uebergange in den metallischen Zustand mit einem Antheile Kohlenstoff. Eine noch größere Menge kann man dadurch mit dem Metalle verbinden, daß man dünne Stangen desselben mit Kohlenpulver umgiebt und einer starken Hitze aussetzt. Durch dieses Verfahren wird Stahl, der kohlehaltiges Eisen ist, gebildet. In der Natur kommt die Verbindung der Kohle mit Eisen im Graphit vor.

Mit Boron hat man bis jetzt nur allein das Platin und Eisen verbinden können.

Die Metalle verbinden sich mit dem Schwefel. Diese Verbindungen lassen sich durch Kunst bewirken, sie kommen jedoch auch häufig in der Natur vor.

Die Schwefelmetalle sind feste, geruchlose Körper. Alle sind spröde, selbst in dem Falle, wenn die Metalle, welche in diese Verbindungen eingingen, sehr dehnbar sind. Sie sind ohne Geschmack. Einige, wie das Schwefeleisen, das Schwefelantimonium, haben Metallglanz; andere, wie das Schwefelquecksilber, haben keinen Metallglanz. Es giebt nur wenige dieser Verbindungen, welche nicht fähig sind, zu

Krystallisiren. Man kennt das specifische Gewicht einer großen Anzahl derselben, vorzüglich derer, die in der Natur angetroffen werden. Stets ist es geringer, als das des Metalles, welches in ihnen enthalten ist.

Die Schwefelmetalle sind in der Regel schmelzbarer, als die Metalle, welche in ihre Verbindung eingehen, wenn letztere schwer sich schmelzen lassen; sie sind hingegen weniger schmelzbar, wenn die Metalle, die einen Bestandtheil dieser Zusammensetzungen ausmachen, leichtflüssig sind.

Einige derselben sind flüchtig, selbst schon bei einer Temperatur, welche niedriger als die Rothglühhitze ist; dieses ist besonders bei dem Schwefelquecksilber und Schwefelarsenik der Fall. Unter denen, welche sich nicht verflüchtigen, giebt es eine große Anzahl, welche die Hitze wenigstens zum Theil zersetzen kann. Diese Zersezungen finden bald vor, bald nach eingetretene Schmelzen der Schwefelverbindung statt; dieses hängt sowohl von der mehr oder weniger starken Anziehung ab, welche der Schwefel auf das Metall ausübt, als von der mehr oder weniger starken Cohäsion der Theilchen der Schwefelverbindung. Hat die Luft freien Zutritt, so wird der Schwefel vollständiger abgeschieden, indem er in schweflichte Säure verwandelt wird. Durch diese Operation werden die natürlichen Schwefelverbindungen im Großen zersezt, um die in ihnen enthaltene Metalle zu gewinnen. Die hiebei obwaltenden Umstände sind besonders von Descotils in der Absicht ausgemittelt worden, um die beste metallurgische Behandlung der natürlichen Schwefelerze darauf zu gründen. (Memoirs d'Arcueil, T. II. p. 424.)

In der Kälte äußern die Schwefelmetalle keine Wirkung auf recht trockenes Sauerstoffgas; diejenigen hingegen,

deren Metalle sehr leicht oxydirbar sind, wirken auf das feuchte Gas. Sie absorbiren es sehr langsam und gehen nach und nach in den Zustand schweflichtsaurer oder schwefelsaurer Verbindungen über. Unter Mitwirkung der Wärme wird das Sauerstoffgas von allen absorbirt.

Die Wirkung der atmosphärischen Luft auf die Schwefelmetalle ist dieselbe, wie die des Sauerstoffgas, nur ist sie weniger stark.

Dieserigen Metalle, welche das Vermögen besitzen, bei der gewöhnlichen Temperatur das Wasser zu zersetzen, bewirken diese Zersetzung ebenfalls, wenn sie mit Schwefel verbunden sind.

Die Metalle, welche eine nähere Verwandtschaft zum Sauerstoffe haben, entziehen den Schwefel den anderen Metallen.

In der Natur hat man bis jetzt das Zink, Eisen, Mangan, Zinn, Arsenik, Molybdän, Antimonium, Bismuth, Kupfer, Blei, Quecksilber, Silber, Uran, Kobalt und Nickel mit Schwefel verbunden angetroffen. In Hinsicht der drei letzteren ist es nicht ganz entschieden, ob sie mit Schwefel verbunden sind, indem die Erze, in welchen das Kobalt, Nickel und Uran enthalten sind, noch mehrere andere Metalle enthalten. Durch Kunst lassen sich die Schwefelmetalle dadurch darstellen, daß man den Schwefel unmittelbar mit den Metallen verbindet, oder daß man die Oxyde des Metalles mit Schwefel in der Hitze behandelt, oder daß die Verbindungen der Metalle mit Schwefelsäure durch Kohle zersetzt werden, oder daß man einen Strom Schwefelwasserstoffgas durch ein Salz, das aus einer Säure und dem Oxyd des Metalles, das man mit dem Schwefel verbinden will, gebildet ist, hindurchgehen läßt; endlich daß man diese Salze

mit Verbindungen aus Schwefelwasserstoff und Kalk, Schwefelwasserstoff und Natrium u. s. w. behandelt.

Die Verbindung einiger Metalle mit Schwefel ist, wie bereits bemerkt wurde, mit einer lebhaften Lichtentwicklung vergesellschaftet.

Man nahm an, daß die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen in einem oder zwei bestimmten Verhältnissen erfolgen, und diese Behauptung wurde vorzüglich von Proust vertheidigt. (Journ. de Phys. T. LIX. p. 260; LXXXI. p. 253.) Gegen diese Ansicht schien die Thatsache zu streiten, daß mit einem Schwefelmetalle noch ein Antheil Schwefel verbunden werden kann, und daß die natürlichen Schwefelverbindungen, wie sich aus den Analysen von Laproth und Wauquelin ergibt, in den Verhältnissen der Bestandtheile manche Abweichungen zeigen. Berthollet und andere sind daher der Meinung, daß Schwefel sich in sehr verschiedenen Verhältnissen mit demselben Metalle verbinden könne. Es vereinigen sich jedoch die meisten Thatsachen dahin, daß auch bei diesen Verbindungen bestimmte Mischungsverhältnisse obwalten.

Laugier hat gezeigt (Annales de Chimie, T. LXXXV. p. 38.), daß wenn diese Verbindungen aus den in verschiedenen Verhältnissen genommenen Bestandtheilen bereitet werden, die wirkliche Zusammensetzung stets in einem gleichförmigen Verhältnisse gebildet ist, und daß wenn ein Ueberschuß von Schwefel vorhanden seyn sollte, dieser leicht verflüchtigt wird. Die meisten Metalle scheinen sich nur mit einem bestimmten Verhältnisse Schwefel zu verbinden; einige vereinigen sich jedoch mit zwei Verhältnissen desselben, besonders ist dieses bei dem Quecksilber, Eisen, Zinn, Blei, Nickel und Arsenik der Fall. Diese Zusammensetzungen unterscheidet

det man durch die Benennungen Schwefelverbindungen schlechthin und Schwefelverbindungen mit Ueberschuß von Schwefel. Unseren bisherigen Erfahrungen zufolge ist das größere Verhältniß des Schwefels das Doppelte des mit weniger Schwefel verbundenen Schwefelmetalles. So sind im magnetischen Schwefelkies 100 Theile Eisen mit 53.5 Schwefel, im gewöhnlichen Schwefelkies 100 Theile Eisen mit 117 Schwefel verbunden.

Nach Berzelius 1) verbindet sich ein Metall in eben so vielen Verhältnissen mit dem Schwefel, wie mit dem Sauerstoffe; 2) das mit der mindesten Menge Schwefel verbundene Metall enthält stets zweimal so viel Schwefel, als das erste Dryd des Metalles Sauerstoff enthält. Das selbe Verhältniß findet in Hinsicht der Schwefelmenge der zweiten, dritten u. s. w. Schwefelverbindung, in Beziehung auf die Sauerstoffmenge des zweiten, dritten u. s. w. Dryds des Metalles statt; 3) in den ersten, zweiten, dritten u. s. w. Schwefelverbindungen sind der Schwefel und die Metalle in demselben Verhältnisse, wie in den neutralen Salzen, welche die Schwefelsäure mit dem ersten, zweiten, dritten Dryd u. s. w. des Metalles bildet. Verwandelt man demnach den in einer ersten Schwefelverbindung enthaltenen Schwefel in Schwefelsäure und das in jener Verbindung enthaltene Metall in erstes Dryd, so entstehet aus ihrer Vereinigung ein neutrales schwefelsaures Salz, in dem sich das Metall auf der ersten Stufe der Drydation befindet.

Die meisten natürlichen Schwefelverbindungen befolgen diese Gesetze der Zusammensetzung. Zwar erhält man bei dem Arsenik, Eisen, Quecksilber u. s. w. Zusammensetzungen, die sich hievon entfernen, und die in größerer Anzahl

als die Oxyde dieser Metalle sich vorfinden; allein nach Berzelius sind diese keine wahre chemische Zusammensetzungen, sondern Gemenge aus einer wahren Schwefelverbindung mit einer gewissen Menge Schwefel oder Metall.

Auch die Metalloxyde verbinden sich mit dem Schwefel. Diese Verbindungen werden ebenfalls in der Natur angetroffen; sie lassen sich aber auch künstlich bei einer mäßigen Hitze darstellen. Wird die Hitze verstärkt, so werden sie zerlegt. Der Schwefel zieht allen oder doch den größten Theil des Sauerstoffes an, und wird dadurch in schweflichte Säure verwandelt, während ein Theil desselben oft mit dem Metall verbunden bleibt. Nach Bauquelin übertrifft die chemische Anziehung des Schwefels gegen die Metalle die, welche er gegen die Oxyde äußert, und seine Verwandtschaft mit den Oxyden wird entfernter, wenn dieselben höchst oxydirt sind. Säuren lösen das Oxyd auf und schlagen den Schwefel nieder.

Der Schwefelwasserstoff wirkt auf die Metalle und ihre Oxyde. Die Oberfläche der ersteren läuft davon bald an, und wenn sie lange der Einwirkung desselben ausgesetzt sind, so lösen sich Schuppen, die Schwefelmetall sind, ab.

Auch mit den Oxyden verbindet sich derselbe. Zuweilen wird er von ihnen zerlegt, und führt sie auf das Minimum der Oxydation oder in den metallischen Zustand zurück.

Der Phosphor verbindet sich ebenfalls mit den Metallen. Wegen seiner Flüchtigkeit und Verbrennlichkeit läßt sich diese Verbindung nicht sogleich dadurch bewirken, daß man den Phosphor mit dem Metalle erhitzt; doch gelang es Marggraf, auf diesem Wege die Verbindung des Phos:

phors mit dem Arsenik, Zink und Kupfer zu bewerkstelligen. Das Verfahren, dessen sich Dülöng bedient, giebt gelungene Erfolge. Er läßt den in Dämpfe verwandelten Phosphor über das in einer Röhre braunroth glühende Metall streichen. Ist das Metall geschmeidig, so wendet man es als Drath, ist es spröde, als Pulver an. In letzterem Falle breitet man es in dünne Schichten über die innere Fläche der Röhre aus. Das Verfahren von Pelletier besteht darin, Phosphorsäure und Kohle mit dem Metalle zu erhizen. Die Kohle entzieht der Säure den Sauerstoff, und der dadurch gebildete Phosphor vereinigt sich mit dem Metalle.

Die Phosphormetalle haben in der Regel einen metallischen Glanz; sie sind gewöhnlich weich, vorzüglich wenn der Phosphor sich in einem bedeutend großen Verhältnisse in ihnen befindet; sind sie hart, so sind sie zugleich spröde. Sie sind leichtflüssiger als die Metalle, aus denen sie gebildet wurden, und brennbarer. Von der Hitze werden sie zum Theil zerlegt.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich der Phosphor in mehr als einem Verhältnisse mit einem Metalle verbinden kann, und daß dieselben Gesetze sich in Hinsicht der Phosphormetalle ergeben, die Seite 28 ff. für die Schwefelmetalle aufgestellt wurden; wenigstens führen die Versuche, welche Dülöng mit dem mit dem Minimum von Phosphor verbundenen Kupfer angestellt hat, zu diesem Resultate. (Man sehe: Memoires d'Arcueil T. III. p. 448 und Annales de Chimie et de Physique. T. II. p. 141.)

Alle Metalle scheinen sich mit der Chlorine verbinden zu können, und Chlorine-Verbindungen darzustellen, welche den verschiedenen Oxyden entsprechen. Wenn von den Ver-

bindungen, welche die Salzsäure mit den Metallen darstellt, gehandelt werden wird, soll von den Chlorine-Verbindungen die Rede seyn.

Ungeachtet die Jodine von den eigentlichen Metallen bis jetzt nur mit dem Zink, Eisen, Zinn, Antimonium, Wismuth, Kupfer, Blei, Quecksilber und Silber verbunden wurde, so scheint sie doch wie die Chlorine die Eigenschaft zu besitzen, sich mit allen Metallen zu verbinden.

Man bewirkt diese Verbindungen, wenn man Jodine mit den Metallen erhitzt. Die Jodine verbindet sich mit verschiedenen Metallen in mehr als einem Verhältnisse. Diese verschiedene Verbindungen lassen sich durch die Benennungen erste, zweite u. s. w. Jodineverbindung unterscheiden.

Die Alkalien äußern auflösende Kräfte auf die Metalle. Den Bemerkungen von Klaproth zufolge werden die Auflösungen der Metalloxyde in Alkalien zersezt, und das Metall im metallischen Zustande gefällt, wenn man in die Auflösung ein anderes Metall, das in dem Alkali auflöslich ist, bringt, und das eine stärkere Anziehung gegen den Sauerstoff besitzt. So wurde Scheelium aus der Auflösung seines Oxyds in Ammonium durch Zink gefällt.

Die Metalle lassen sich mit einander durch Schmelzen verbinden. Man hat diesen Zusammensetzungen den Namen der Metallgemische gegeben. Sie behalten die allgemeinen metallischen Eigenschaften bei — Glanz, Undurchsichtigkeit und Dichte. In manchen Fällen erkennt man auch die specifischen Eigenschaften der Metalle, welche in die Verbindung eingehen, nur sind sie etwas modificirt; in anderen sind sie jedoch bedeutend abgeändert. Oft ist die Farbe verändert. In der Regel sind die Metallgemische

mische härter und spröder als die einzelnen Metalle, aus denen sie bestehen; dieses findet oft in einem bedeutenden Grade statt. Diese, so wie die anderen Aenderungen in den Eigenschaften hängen jedoch von dem Verhältnisse ab, in welchem sie in die Verbindung eingehen. Die Schmelzbarkeit des Metallgemisches ist größer, als die mittlere Schmelzbarkeit der in dasselbe eingehenden Metalle. Die in diesen Verbindungen befindlichen Metalle sind ferner geneigter, sich mit Sauerstoff zu verbinden, als im isolirten Zustande.

Die Flüchtigkeit der flüchtigen Metalle wird durch ihre Verbindung mit feuerbeständigen oft sehr beschränkt, so daß, nachdem sie vereinigt worden, sie nicht wieder durch Hitze völlig von einander getrennt werden können. Dieses ist z. B. bei dem Golde und Arsenik der Fall. Selbst ihr Verhältniß zu den kräftigsten Reagentien wird zuweilen abgeändert. So schützt bei der Kupellation das Gold, wenn es in einem gewissen Verhältnisse vorhanden ist, das Kupfer gegen die Oxydation. Ein auffallendes Beispiel ähnlicher Art bietet uns das aus Antimonium und Zinn bestehende Metallgemische dar. Lhenard, der eine im Handel vorkommende Verbindung dieser Metalle untersuchte, fand, daß Salzsäure kaum eine Wirkung auf dieselbe äußerte, ungeachtet sie das Zinn mit Leichtigkeit auflöst. In diesem Falle schützte offenbar das Antimonium das Zinn gegen die Wirkung der Säure. Die Salpetersäure oxydirte dieses Metallgemisch ohne einen Theil davon aufzulösen, und wenn das Produkt dieser Wirkung, das aus den Oxyden beider Metalle bestand, in Salzsäure aufgelöst wurde, so wurden sie beide durch Wasser gefällt, ungeachtet das Zinnoryd allein durch Wasser nicht niedergeschlagen wird. Eben so

schlug Schwefelwasserstoff, der das Zinnoryd nur schwer fällt, dasselbe in Verbindung mit dem Oxyd des Antimoniums rasch und in reichlicher Menge nieder.

Gewöhnlich findet bei der Verbindung der Metalle eine Verdichtung statt, so daß das specifische Gewicht des Metallgemisches größer ist, als das mittlere specifische Gewicht der Bestandtheile desselben. So bemerkt man, daß bei dem Messing, welches aus Kupfer und Zink besteht, es um $\frac{1}{8}$ größer ist. In einigen Fällen ist die Verdichtung so bedeutend, daß die Dichte größer ist, als selbst die des dichtesten Metalles, wie dieses bei der Verbindung des Silbers mit Quecksilber der Fall ist. Zuweilen findet jedoch eine solche Anordnung der Theilchen statt, daß die Dichte geringer ist, als die mittlere, wie wir dieses bei den Metallgemischen aus Kupfer und Silber, Gold und Zinn und Gold und Eisen wahrnehmen.

Bei diesen Verbindungen nimmt man einen Unterschied in den chemischen Anziehungen wahr, so daß ein Metall mehr geneigt ist, sich mit einem als einem anderen zu verbinden. Diese Unterschiede sind jedoch nicht sehr bedeutend; daher kann man drei, vier auch mehrere Metalle mit einander verbinden. Einige vereinigen sich nicht, wie Eisen und Blei, Eisen und Quecksilber. Die Verbindung wird zum Theil durch das Verhältniß der Schmelzbarkeit und des specifischen Gewichtes bestimmt, so daß, wenn die chemischen Anziehungen gleich sind, die Metalle weniger geneigt sind, sich zu verbinden, so wie sie sich in Hinsicht der Schmelzbarkeit und des specifischen Gewichtes mehr von einander unterscheiden. In Fällen, in welchen die chemische Anziehung nur gering ist, kann ein bedeutender Unterschied in dieser Hinsicht die Verbindung ganz verhindern.

Dieselbe Ursache scheint oft der Verbindung Grenzen zu setzen oder die Verhältnisse zu bestimmen, in denen sie stattfindet. Der Einfluß des specifischen Gewichtes in dieser Hinsicht war als Thatsache den älteren Chemisten bekannt, und wurde von Bergmann an dem aus Eisen und Zinn bestehenden Metallgemisch, von Guyton an den Gemischen aus Silber und Blei, Silber und Eisen bemerkt. Der obere und untere Theil des durch Schmelzen gebildeten Gemisches unterscheiden sich häufig durch das Verhältniß der Bestandtheile, indem der untere Theil eine größere Menge des schwereren, der obere eine größere Menge des leichteren Metalles enthält. Wird jedoch eine bedeutende Menge des einen Metalles mit einer geringen Menge eines anderen zusammengeschmolzen, so ist die Verbindung in der Regel gleichförmig, indem die Menge so sehr die chemische Anziehung verstärkt, daß sie jede gegenwirkende Eigenschaft überwindet, während wenn andere Verhältnisse angewandt werden, sich zwei verschiedene Metallgemische mit verschiedenen Verhältnissen bilden, von denen das eine ein größeres Verhältniß des einen, das andere ein größeres Verhältniß des anderen Metalles enthält.

Sowohl Dalton als Berzelius behaupten, daß diese Zusammensetzungen nach den gewöhnlichen Gesetzen chemischer Verbindungen in bestimmten Verhältnissen erfolgen. Mehrere Thatsachen sind dieser Behauptung günstig. So finden wir z. B. bei der Vereitung des Messings, daß Kupfer und Zink sich in einem oder zwei gleichförmigen Verhältnissen mit einander vereinigen.

Die Operation des Löthens hängt von der Bildung eines Metallgemisches ab. Das Loth ist ein Metallgemisch von einem höheren Grade der Schmelzbarkeit als das Me-

tall oder die Metalle, welche man dadurch vereinigen will, und es befördert durch die chemische Anziehung, die es gegen dieselben äußert, ihre Vereinigung. Die Kunst des Vergoldens, Versilberns, Verzinnens hängt ebenfalls von der wechselseitigen Anziehung ab, welche die Metalle auf einander äußern.

Unter den Metallen und Erden scheint keine bedeutende Anziehung statt zu finden. Mehrere Metalloxyde lassen sich jedoch durch Schmelzen mit den Erden verbinden, sie machen sie schmelzbarer und bilden Gläser, die oft glänzende Farben haben.

Man trifft die Metalle in der Natur in verschiedenen Zuständen an. Kommen sie im metallischen Zustande allein, oder doch nur mit anderen Metallen verbunden vor, so nennt man sie gediegen. Mit anderen Stoffen vereinigt, so daß die metallischen Eigenschaften gewissermaßen verhüllt sind, nennt man sie vererzt oder in dem Zustande von Erzen. Diejenige Substanz, mit welcher das Metall verbunden ist, wird die vererzende genannt. Die gewöhnlichsten Zustände, in denen man die Erze antrifft, sind als Oxyde, als Verbindungen der Oxyde mit Säuren, besonders mit Kohlenensäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure und als Schwefelmetalle; seltener sind sie mit Erden verbunden, wo besonders die Kiesel Erde zu bemerken ist. In einigen Mischungen ist auch das Wasser mit hinzugetreten. Der Schwefel verändert die Metallität am wenigsten, der Sauerstoff und die Säuren weit mehr.

Man findet die metallischen Fossilien meist in besondern Lagerstätten, und zwar besonders auf Gängen. Ueberhaupt aber sind sie, obgleich es der Gattungen sehr viele giebt, doch in geringer Menge in dem festen Erdbkörper vertheilt.

Es sind mehrere Operationen erforderlich, um das Metall, nachdem die Erze aus dem Innern der Erde gefördert worden, zu erhalten. Man trennt die Erze möglichst von dem anhängenden, erdigen Gestein, dieses geschieht vermittelst des Hammers. In denen Fällen, in welchen die Erze und die erdigen Substanzen inniger gemengt sind, bedient man sich des Unterschiedes, der in ihrem specifischen Gewicht stattfindet, als Trennungsmittel. Das Ganze wird, nachdem es auf Pochwerken gröblich zerstoßen worden, auf einer geneigten Ebene gewaschen oder geschlämmt. Das Wasser führt die erdigen leichten Substanzen fort, und die schwereren Metalle bleiben zurück. Nach dieser Operation wird das Erz, wenn es Schwefel, Arsenik oder eine Säure enthält, einer schwachen Rothglühhitze ausgesetzt, welches man rösten nennt, um jene Substanzen zu verflüchtigen.

Um das Erz in den metallischen Zustand zurückzuführen, schichtet man es in einem Schmelzofen mit Kohle, und verstärkt das Feuer durch angebrachtes Gebläse. Die kohlige Substanz bemächtigt sich des Sauerstoffes, und das Metall wird hergestellt und geschmolzen. Man läßt das geschmolzene Metall durch eine in dem Ofen angebrachte Oeffnung ausfließen.

Die flüchtigen Metalle werden durch Sublimation oder Destillation erhalten. Selbst nach diesen Operationen ist das Metall selten rein, sondern ist mit anderen Metallen verbunden, die in dem Erze zugegen waren. Finden sich diese in nur geringer Menge vor, und haben sie keinen nachtheiligen Einfluß auf die Güte des gewonnenen Metalles, so läßt man sie unbeachtet. Wird es aber nöthig, sie abzuscheiden, oder macht ihr theurer Preis ihre Gewinnung zu einem Gegenstande von Wichtigkeit, so befolgt man ver-

schiedene Verfahrensarten, welche bei den verschiedenen Metallen angegeben werden.

Die Kunst, Erze zu probiren, besteht darin, kleine Mengen derselben zu zerlegen, um ihre Bestandtheile zu entdecken. Das allgemeine Verfahren ist folgendes: man macht eine gehörige Auswahl unter den zu probirenden Erzen. Zu dem Ende nimmt man gleiche Gewichte von dem Erze, welches am reichsten, am ärmsten und von mittlerem Gehalte zu seyn scheint, verwandelt sie in ein grobes Pulver, schlämmt dieses, um die erdigen und steinigen Theile fortzuführen; röstet es hierauf in einem flachen irdenen Gefäße, um die flüchtigen Bestandtheile fortzutreiben; und reducirt es nachmals, indem man es mit seinem dreifachen Gewichte schwarzen Fluß (dem Rückstande der Detonation eines Gemenges aus einem Theile Salpeter, und zwei Theilen rohen Weinstein) mengt, und dem erforderlichen Feuersgrade aussetzt. Je nachdem das Metall mehr oder weniger strengflüssig ist, ändert man den zugesetzten Fluß so wie den Feuersgrad ab.

Die in dem Erze enthaltene metallische Substanz wird durch dieses Verfahren gewonnen. Sie wird jedoch selten rein, sondern da in den meisten Fällen in einem Erze mehrere Metalle zugleich enthalten sind, mit diesen vermischt seyn. Hat man Grund, dieses zu vermuthen, so muß man noch fernere Scheidungen, die gewöhnlich auf dem nassen Wege geführt werden, und die der Abscheidung derjenigen Metalle, deren Gegenwart man vermuthet, angemessen sind, vornehmen. Zuweilen macht man von dem ganzen Erze eine Zerlegung auf nassem Wege. Das Metall wird in Säuren aufgelöst, und durch schwächliche Reagenzien, als Alkalien, blausaures Kali, Schwefelwasserstoff u. dgl. m. werden die einzelnen Metalle gefällt.

Außer in der Erde trifft man einige Metalle, wiewohl in nur geringer Menge, als Bestandtheile organischer Substanzen an. Das Eisen wird in dem Blute und in einigen anderen thierischen Erzeugnissen gefunden, auch von der Asche der Pflanzen macht es zuweilen einen wiewohl nur unbedeutenden Bestandtheil aus. Auch hat man in dieser Mangon, Kupfer, nach einigen auch Gold angetroffen.

Man hat verschiedene Eintheilungen der Metalle versucht, allein alle diese Eintheilungen sind fehlerhaft und besitzen keinen wissenschaftlichen Werth. Eine der gebräuchlichsten ist folgende. Man theilt die Metalle ein in

A. Edle Metalle oder in solche Metalle, welche weder in niedriger Temperatur noch in der höchsten merklich oxydirt werden, das Wasser nicht zersetzen und deren Oxyde für sich reducirt sind. Zu dieser Abtheilung gehören:

Platin	Palladium
Gold	Rhodium
Silber	Iridium.

B. Uebergangsmetalle. Hierzu kann man diejenigen rechnen, welche bei einer hohen Temperatur, wiewohl höchst langsam, oxydirt werden, als Nickel, Osmium, Quecksilber.

C. Gemeine Metalle. Zu diesen rechnet man diejenigen, welche bei irgend einer Temperatur an der Luft leicht oxydirbar sind, allein ohne Reduktionsmittel nicht im metallischen Zustande wieder hergestellt werden können. Man kann von ihnen folgende Unterabtheilungen machen.

a) Dehnbare.

Zink	Eisen
Cadmium	Nickel
Blei	Kupfer.

b) Spröde.

a) Schwerschmelzbare.

Titan	Cererium
Tantal	Uran
Scheellium	Mangan
Molybdän	Kobalt
Chrom	Selenium.

β) Leichtschmelzbare.

Arsenik	Tellur
Antimonium	Bismuth?